

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Juni 2002 (06.06.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/45148 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **H01L 21/3213**, 21/306 (74) Anwalt: **BEHNISCH, Werner**; Reinhard, Skuhra, Weise & Partner GbR, Postfach 44 01 51, 80750 München (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP01/13527** (81) Bestimmungsstaaten (*national*): JP, KR, US.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 21. November 2001 (21.11.2001) (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 100 59 136.1 29. November 2000 (29.11.2000) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **INFINEON TECHNOLOGIES AG** [DE/DE]; St.-Martin-Strasse 53, 81669 München (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GEYER, Stefan** [DE/DE]; Schaufussstrasse 42, 01277 Dresden (DE).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



WO 02/45148 A2

(54) Title: **CLEANING SOLUTION FOR SEMICONDUCTOR WAFERS IN THE BACK-END-OF-LINE**

(54) Bezeichnung: **REINIGUNGSLÖSUNG FÜR HALBLEITERSCHEIBEN IM BEOL-BEREICH**

(57) Abstract: The invention relates to a cleaning solution for semiconductor wafers in the back-end-of-line (BEOL). Said solution contains water, tetramethylammonium hydroxide (TMAH) and ethylene glycol. The invention also relates to the use of such cleaning solutions and a method for cleaning semiconductor wafers in the BEOL.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Reinigungslösung für Halbleiterscheiben im BEOL-Bereich, enthaltend Wasser, Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) und Ethylenglykol, die Verwendung derartiger Reinigungslösungen sowie ein Verfahren zum Reinigen von Halbleiterscheiben im BEOL-Bereich.

5 Reinigungslösung für Halbleiterscheiben im BEOL-Bereich

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Reinigungslösung für Halbleiterscheiben im BEOL-Bereich, die Verwendung derartiger Reinigungslösungen sowie ein Verfahren zum
10 Reinigen von Halbleiterscheiben im BEOL-Bereich.

Hintergrund der Erfindung

Es ist eine alte reinigungschemische Erfahrung, dass die
15 Schmutzentfernung mit Lösungen von alkalischem pH-Wert besser funktioniert als mit Lösungen von saurem pH-Wert. So war bereits das erste Reinigungsmittel der Menschheit, die Pottaschelösung, eine alkalische Lösung. Wie man heute weiß, ist für die gute Reinigungswirkung im alkalischen pH-Bereich ein zetapotentialbedingter elektrostatischer Abstoßungseffekt verantwortlich, worauf an dieser Stelle jedoch nicht näher eingegangen werden soll. So ist es auch nicht verwunderlich, wenn die seit dreißig Jahren mit großem Erfolg bei der Waferfertigung im FEOL (Front
20 End Of Line) - Bereich eingesetzte Reinigungslösung für Partikel (Kern 1 / APM / SC1 / Huang A - die Bezeichnungen stehen jeweils für eine Ammoniak-Wasserstoffperoxid-Wasser-Mischung) ebenfalls eine alkalische Lösung ist. Auch die weltweit erfolgreich eingesetzten Reinigungslösungen für Halbleiterscheiben im BEOL-Bereich wie EKC 265
25 oder ACT 935 sind alkalische Lösungen.
30

Es ist bekannt, dass Korrosion ein elektrochemischer Vorgang ist. Ein elektrochemischer Vorgang kann sich jedoch

- nur dann abspielen, wenn das Korrosionsmedium eine entsprechend hohe elektrische Leitfähigkeit besitzt. Durch Zumischen schlecht elektrisch leitender Flüssigkeiten (organische Flüssigkeiten) zu gut elektrisch leitenden Flüssigkeiten (wässrige Säure-, Salz- oder Basenlösungen) unterdrückt man bewußt oder unbewußt die Leitfähigkeit der Mischung und damit automatisch auch das Korrosionsverhalten der Mischung. So sind die derzeit eingesetzten Reinigungslösungen für Halbleiterscheiben im BEOL-Bereich wie EKC 265 (Firma EKC) oder ACT 935 (Ashland) Lösungen mit geringer Leitfähigkeit, d. h. mit einem geringen Anteil Wasser und einem großen Anteil organischer Substanzen. EKC 265 und ACT 935 sind Mischungen aus ca. 15 Gewichtsprozent Wasser, ca. 15 Gewichtsprozent Hydroxylamin, ca. 5 Gewichtsprozent Brenzkatechin und ca. 65 Gewichtsprozent eines Alkanolamines, wobei das Alkanolamin in EKC 265 Diglykollamin und in ACT 935 Ethanolamin ist.
- Im FEOL-Bereich werden auf der Halbleiterscheibe die winzigen Transistoren und Kondensatoren hergestellt, und im BEOL-(Back-End-Of-Line) Bereich werden sie durch Leiterbahnen verbunden. Im FEOL-Bereich kommt als Material hauptsächlich verschiedenst dotiertes Silicium vor. Die hierfür verwendeten Reinigungslösungen sind im wesentlichen Wasserstoffperoxid/ Schwefelsäure/Wasser-, Wasserstoffperoxid/Ammoniak/Wasser-, Wasserstoffperoxid/Salzsäure/Wasser- bzw. Flußsäure/Ammoniumfluorid/Wasser-Mischungen. Dagegen kommen im BEOL-Bereich hauptsächlich Aluminium und Aluminiumlegierungen als Materialien vor. Weiterhin können Ti, TiN, W, Cu, Ta, TaN, SiO₂, SOG (Spin on Glas), BSG (Borsilicatglas), PSG (Phosphorsilicatglas) und BPSG (Borphosphorsilicatglas) vorliegen.

Obwohl der weitaus größte Teil aller Schaltkreisverdrahtungen derzeit aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen besteht, sind beispielsweise auch Kupferverdrahtungen denkbar.

5

Im BEOL-Bereich werden die zuvor im FEOL-Bereich hergestellten Transistoren hauptsächlich durch Aluminiumleiterbahnstrukturen verbunden. Beim Reinigen kommt es darauf an, die durch Plasmaätzung hergestellten Aluminiumleiterbahnstrukturen von Plasmaätzrückständen zu befreien, ohne dabei die Aluminiumleiterbahnstrukturen auch nur minimal anzugreifen und zu schädigen.

Es sind zwar auch kostengünstige saure und wasserhaltige Lösungen wie verdünnte Schwefelsäure mit Wasserstoffperoxid und Flußsäurespuren (z.B. DSP = diluted sulfuric acid peroxid mixture) im Einsatz, allerdings ist ihre Wirkung in bezug auf die Partikelentfernung und Verhinderung von Korrosion nicht so ausgeprägt wie bei den alkalischen wasserarmen Systemen EKC 265 und ACT 935. Auch haben sie oft den Nachteil, dass eine häufige Bestandteilkontrolle und damit eine häufige Qualitätskontrolle notwendig ist, was die Kostengünstigkeit in bezug auf die Ausgangsmaterialien teilweise wieder zunichte macht.

25

Die US 5,989,353 beschreibt eine Zusammensetzung zur Reinigung von Wafersubstratoberflächen im FEOL-Bereich, die Tetramethylammoniumhydroxid und Wasser und Ethylenglykol enthalten kann, wobei mindestens ungefähr 40 Gewichtsprozent der Reinigungszusammensetzung Wasser ist.

30

Die EP 578 507 A2 betrifft eine Reinigungslösung, die mindestens eine nukleophile Aminverbindung mit Oxidations- und Reduktionspotentialen aufweist.

- 5 Die US 5,855,811 beschreibt eine Fluorwasserstoffsäure enthaltende Reinigungslösung, die weiterhin Wasser, Tetramethylammoniumhydroxid und Ethylenglykol enthalten kann.
- 10 Die US 5,139,607 beschreibt eine alkalische Reinigungslösung, die 10 - 30 Gewichtsprozent eines Tetrahydrofurfurylalkohols und ungefähr 10 - 30 Gewichtsprozent eines Reaktionsprodukts des Furfurylalkohols mit einem Alkylenoxid enthält, wobei weiterhin Wasser, Tetramethylammoniumhydroxid und Ethylenglykol enthalten sein können.
- 15

Die Reinigungslösungen EKC 265 und ACT 935 sowie im Stand der Technik bekannte Reinigungslösungen für den BEOL-Bereich haben überdies den Nachteil, dass die Reinigung

20 stets bei erhöhter Temperatur erfolgt, was einen zusätzlichen Energieaufwand und einen zusätzlichen Verfahrensschritt, nämlich das Erhitzen der Lösungen, mit sich bringt.

- 25 Herkömmliche Reinigungslösungen wie EKC 265 und ACT 935 haben weiterhin den Nachteil, dass das darin enthaltene Hydroxylamin in Verdacht steht, mutationsverdächtig zu sein. EKC 265 und ACT 935 hinterlassen außerdem auf Grund einer Reaktion des Brenzkatechins mit Luftsauerstoff auf
- 30 Anlagenteilen braune Flecken.

Es ist daher ein Ziel der vorliegenden Erfindung, eine Reinigungslösung bereitzustellen, die die oben aufgeführten Nachteile nicht aufweist.

- 5 Dies wird erfindungsgemäß durch eine Reinigungslösung gemäß Anspruch 1 erreicht. Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung von Reinigungslösungen bzw. Zusammensetzungen zur Reinigung von Halbleiterscheiben gemäß Anspruch 7 sowie ein Verfahren zur Reinigung von Halbleiterscheiben im BEOL-Bereich nach Anspruch 14. Bevorzugte
10 Ausgestaltungen der Erfindung finden sich in den Unteransprüchen und der Beschreibung.

- Die Erfindung betrifft eine Reinigungslösung für Halbleiterscheiben im BEOL (Back-End-Of-Line)-Bereich, die Wasser, Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) und Ethylenglykol
15 enthält. Ca. 2,5%ige wässrige Lösungen von Tetramethylammoniumhydroxid werden schon seit Jahrzehnten als Entwicklerflüssigkeit bei der Schaltungsfertigung eingesetzt. Seit einigen Jahren ist auch eine 25 gewichtsprozentige wässrige Lösung von Tetramethylammoniumhydroxid in Halbleiterqualität verfügbar. Dadurch können Transportkosten für den Entwickler gesenkt werden, weil der
20 Entwickler in der Fabrik durch Verdünnung selbst hergestellt wird. Ethylenglykol wird seit einigen Jahren für Spezialprozesse bei der Schaltungsfertigung verwendet, beispielsweise im Gemisch mit Flußsäure zum Ätzrategleich zwischen Siliziumdioxid und Siliziumnitrid. Sowohl das Tetramethylammoniumhydroxid als auch das Ethylenglykol sollten erfindungsgemäß in Halbleiterqualität
25 vorliegen. Tetramethylammoniumhydroxid ist als 25%-ige Lösung in Halbleiterqualität im Handel verfügbar. Ethylenglykol kann durch einfache Filtration in BEOL-
- 30

Halbleiterqualität aus handelsüblichem Ethylenglykol erzeugt werden. Die erfindungsgemäße Reinigungslösung kann daher beim Anwender, bspw. in einer Fabrik für Schaltkreisfertigung (FAB), selbst hergestellt werden.

5

In einer besonderen Ausführungsform enthält die Reinigungslösung der vorliegenden Erfindung 3 -

40 Gewichtsprozent Wasser, bevorzugt 6-25

Gewichtsprozent Wasser, 1 - 13 Gewichtsprozent

10 Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH), bevorzugt 2-7

Gewichtsprozent TMAH, und 50 - 96 Gewichtsprozent

Ethylenglykol, bevorzugt 68-90 Gewichtsprozent Ethylenglykol.

15 Weitere Bestandteile, z.B. 1 Gew.-% Propylenglykol, können erfindungsgemäß zusätzlich in der Reinigungslösung enthalten sein, solange dadurch die erfindungsgemäße Reinigungswirkung nicht beeinträchtigt wird.

Es ist jedoch bevorzugt, daß die erfindungsgemäße Reinigungslösung neben Tetramethylammoniumhydroxid, Wasser und Ethylenglykol keine weiteren Bestandteile enthält. Eine solche Reinigungslösung, die aus Wasser, Tetramethylammoniumhydroxid und Ethylenglykol besteht, ist erfindungsgemäß bevorzugt. Eine solche Reinigungslösung besteht bevorzugt aus 3 - 40 Gewichtsprozent Wasser, 1 - 13 Gewichtsprozent TMAH und 50 - 96 Gewichtsprozent Ethylenglykol. Noch bevorzugter besteht eine solche Reinigungslösung aus 6 - 25 Gewichtsprozent Wasser, 2 - 7 Gewichtsprozent Tetramethylammoniumhydroxid und 68 - 90 Gewichtsprozent Ethylenglykol. Derartige Lösungen sind insbesondere zur Verwendung zur Reinigung von Halbleiterscheiben im BEOL-Bereich geeignet.

Bevorzugt beträgt der Wassergehalt höchstens 40 Gewichtsprozent, bezogen auf die Reinigungslösung, noch bevorzugter 6 - 25 Gewichtsprozent. Durch den niedrigen Wasseranteil können korrosive Reaktionen vermieden werden und
5 gleichzeitig wird eine sehr gute Reinigungswirkung für die im BEOL-Bereich eingesetzten Materialoberflächen erzielt.

Die Reinigungslösung der vorliegenden Erfindung enthält
10 bevorzugt keine zusätzlichen Bestandteile, wie Oxidations- und/oder Reduktionsmittel, beispielsweise Amine, Hydrazine oder Hydroxylamin, keine weiteren ätzenden Bestandteile, wie beispielsweise Fluorwasserstoffsäure, oder die Atemwege reizende Bestandteile wie Tetrahydrofurfurylalkohol oder ähnliche. Es war überraschend, daß eine
15 Zusammensetzung, die keine derartigen Oxidations- oder Ätzmittel enthält und einen vergleichsweise geringen Wassergehalt aufweist, zur rückstandsfreien Entfernung von Verunreinigungen auf Waferoberflächen im BEOL-Bereich bei
20 gleichzeitiger zuverlässiger Korrosionsverhinderung gewährleisten kann, wobei zudem die Reinigung bei Raumtemperatur durchgeführt werden kann.

Eine besonders bevorzugte Reinigungszusammensetzung besteht aus 25 Volumenprozent einer 25 gewichtsprozentigen wässrigen TMAH-Lösung und 75 Volumenprozent Ethylenglykol.
25

Die Reinigungslösung ist besonders zur Nachreinigung
30 plasmageätzter und plasmaentlackter Aluminiumleiterbandstrukturen geeignet.

Die erfindungsgemäße Reinigungslösung ist jedoch auch als universelle BEOL-Reinigungslösung einsetzbar, da sie mit den Materialien Al, Aluminiumlegierungen, Ti, TiN, W, Cu, Ta, TaN, SiO₂, SOG, BSG, PSG und BPSG ausgezeichnet ver-
5 träglich ist.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Reinigung von Halbleiterscheiben im BEOL-Bereich wird zunächst die Halbleiterscheibe mit einer Reinigungslösung gemäß der
10 vorliegenden Erfindung, enthaltend Wasser, Tetramethylammoniumhydroxid und Ethylenglykol, in Kontakt gebracht. Dieses Inkontaktbringen erfolgt erfindungsgemäß für 3 bis 30 Minuten, bevorzugt 5 bis 20 Minuten, noch bevorzugter für 5 bis 10 Minuten. In einer weiteren bevorzugten Aus-
15 führungsform erfolgt das Inkontaktbringen für ungefähr 10 Minuten, am bevorzugtesten ungefähr 6 Minuten. Das Inkontaktbringen erfolgt dabei üblicher- und vorteilhafterweise bei Raumtemperatur, also ungefähr 20° bis 30° Celsius, bevorzugt 23° - 25° Celsius, ebenfalls bevorzugt 23° Cel-
20 sius. Das Inkontaktbringen kann durch einfaches Eintauchen der Halbleiterscheibe mit einer Pinzette bzw. nach den Verfahren gemäß dem Stand der Technik erfolgen.

Anschließend erfolgt ein Spülen der Halbleiterscheibe,
25 wobei mindestens ein Mal mit Ethylenglykol, bevorzugt zwei Mal mit Ethylenglykol, und anschließend mit entionisiertem Wasser gespült wird. Die Spülzeiten betragen bevorzugt jeweils ungefähr zwei Minuten für die Ethylenglykolspülungen und ungefähr eine Minute für die Wasserspülung. Anschließend wird die Halbleiterscheibe getrocknet,
30 bspw. in einem Stickstoffstrom. Spülen und Trocknen erfolgt nach im Stand der Technik bekannten Verfahren. Das Spülen mit Ethylenglykol hat im Vergleich zu den bekann-

ten Reinigungslösungen EKC 265 und ACT 935 den Vorteil, dass nicht mit Isopropanol, das leicht entzündlich ist (Flammpunkt 12° Celsius) gespült werden muss, wodurch die Brandgefahr aufgrund größerer Mengen an Isopropanol be-
5 seitigt wird. Der Flammpunkt von Ethylenglykol beträgt dagegen 111°C. Bei diesem erfindungsgemäßen Verfahren wird erreicht, dass Plasmaätzrückstände völlig beseitigt werden und gleichzeitig keine Anzeichen für eine Korrosion erkennbar sind.

10

Die erfindungsgemäße Reinigungslösung hat weiterhin den Vorteil, dass die beiden darin enthaltenen Stoffe Ethylenglykol und Tetramethylammoniumhydroxid sich gut und schnell in einer Kläranlage abbauen lassen. Gesundheitli-
15 che Bedenken bestehen bei Tetramethylammoniumhydroxid und Ethylenglykol nicht. Überdies können die bei EKC 265 und ACT 935 häufig auftretenden gelbbraunen Flecken, insbesondere bei Verschüttungen, vermieden werden.

20 Insgesamt zeigt die Reinigungslösung der vorliegenden Erfindung eine gute Ätzrückstandentfernung und Entfernung sonstiger Partikel bei sicherer Korrosionsverhinderung, insbesondere Aluminiumkorrosionsverhinderung, in einem weiten Prozess-
25 fenster. Weites Prozessfenster bedeutet in diesem Zusammenhang, dass weder die Zeit noch die genaue Zusammensetzung der Lösung immer genau kontrolliert werden müssen, da die erfindungsgemäße Reinigungslösung sowohl über einen weiten Zeitbereich als auch über einen großen Kon-
30 zentrationsbereich im wesentlichen gleich wirkt. Das Prozessfenster für das jeweilige Substrat kann von einem Fachmann ermittelt werden.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Beispielen erläutert, die den Umfang der Erfindung jedoch nicht beschränken sollen.

5 Figuren

Fig. 1 zeigt die Ätzrate einer Lösung, bestehend aus Ethylenglykol und 25 gewichtsprozentiger wässriger TMAH-Lösung auf ein Al-Substrat mit 0,5 Gewichtsprozent Cu in
10 nm/min in Abhängigkeit des Gehalts an 25 gewichtsprozentiger wässriger TMAH-Lösung.

Fig. 2 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines Testwafers nach Plasmaätzbehandlung und Restphoto-
15 lackentfernung vor Behandlung mit der erfindungsgemäßen Reinigungslösung. Fig. 2a zeigt eine größere metallisierte Fläche (Metal-1-Stack) in einem Bereich in der Wafermitte. Fig. 2b zeigt einen ebensolchen Bereich am Wafer-
rand. Fig. 2c zeigt einen Bereich in der Wafermitte mit zusätzlich Leiterbahnen. Fig. 2d zeigt einen ebensolchen Bereich am Waferrand.
20

Fig. 3 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der in Figur 2 a bis d abgebildeten Bereiche nach Behandlung
25 mit der erfindungsgemäßen Reinigungslösung.

Beispiele

1.

30 Es wurde getestet, wie sich durch Zusatz von Ethylenglykol zu 25 gewichtsprozentiger wässriger Tetramethylammoniumhydroxidlösung die Ätzrate der Lösung gegenüber einem Aluminiumsubstrat (Aluminiumleiterbahnmaterial, Al mit

0,5 Gewichtsprozent Cu) ändert. Die Figur 1 zeigt, dass
reines 25 gewichtsprozentiges Tetramethylammoniumhydroxid
eine Ätzrate von 68 nm/min aufweist. Diese große Ätzwir-
kung beruht darauf, dass Tetramethylammoniumhydroxid eine
5 starke Base ist, die Aluminium ätzt. Bei einem Volumenan-
teilverhältnis von Tetramethylammoniumhydroxid zu Ethy-
lenglykol von 1:1 liegt bereits eine Ätzrate von 8 nm/min
vor, während bei einem Volumenanteilverhältnis von Ethy-
lenglykol zu Tetramethylammoniumhydroxid von 3:1 eine er-
10 findungsgemäß bevorzugte Ätzrate von ca. 0,2 nm/min, näm-
lich 0,27 nm/min, vorliegt. Bei einem Verhältnis Ethylen-
glykol : Tetramethylammoniumhydroxid von 2:1 liegt eine
Ätzrate von 1,25 nm/min vor und bei einem Verhältnis 4:1
von 0,14 nm/min. Insgesamt zeigt dieses Beispiel, dass
15 eine erfindungsgemäße Reinigungslösung grundsätzlich zur
Reinigung von Aluminiumleiterbahnmaterial geeignet ist.

2.

Ein Testwafer mit typischem Metal-1-Stack in 0,2 µm-
20 Technologie (SiO₂-Basis, 10 nm Ti, 230 nm Al-0,5 Ge-
wichtsprozent Cu, 5 nm Ti, 40 nm TiN, 60 nm organischer
ARC (Anti Reflex Coating - vernetztes Polysulfon) und 780
nm Photolack) wurde belichtet, entwickelt, mit Chlor-
Ätzchemie der Metal-Stack plasmageätzt und mit Sauer-
25 stoff-Downstream-Plasma der Restphotolack und der Rest-
organische ARC in einer typischen dafür vorgesehenen An-
lage (Plasmaätzter) verbrannt. Anschließend wurde der
Testwafer im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Fig.
2a zeigt eine größere metallisierte Fläche (Metal-1-
30 Stack) in einem Bereich in der Wafermitte. Fig. 2b zeigt
einen ebensolchen Bereich am Waferrend. Fig 2c zeigt ei-
nen Bereich in der Wafermitte und zusätzlich Leiterbah-

nen. Fig 2d zeigt einen ebensolchen Bereich am Waferrend. Es sind jeweils deutliche Plasmaätzrückstände in Form hellerer unregelmäßiger Bereiche erkennbar.

- 5 Anschließend wurde der Testwafer der erfindungsgemäßen Nachreinigung zur Entfernung der Plasmaätzrückstände durchgeführt. Dafür wurde der Testwafer neun Minuten bei 23° Celsius in eine erste Photoschale mit einer Mischung aus 250 ml 25 gewichtsprozentiger wässriger Tetramethylam-
- 10 moniumhydroxidlösung (Microposit MF 250 Developer (Shipley)) und 750 ml Ethylenglykol) Ethylenglykol VLSI Selectipur (Merck)) gelegt. Anschließend wurde der Testwafer mit einer Pinzette für zwei Minuten bei 23° Celsius in eine zweite Photoschale, gefüllt mit 1000 ml
- 15 Ethylenglykol überführt und daran anschließend zwei Minuten lang bei 23° Celsius in eine dritte Photoschale, ebenfalls gefüllt mit 1000 ml Ethylenglykol, überführt.

- Nach dieser Tauchprozedur in die erfindungsgemäße Reinigungslösung und die zwei Ethylenglykolspülbäder wurde der
- 20 Testwafer mit entionisiertem Wasser eine Minute lang mit der Handbrause gespült und anschließend mit der Stickstoffpistole trocken geblasen und wieder im Elektronenmikroskop untersucht. An den Bereichen, die vorher deut-
- 25 liche Plasmaätzrückstände aufwiesen (s. Figur 2), waren nun keine Plasmaätzrückstände mehr erkennbar, und es waren auch keinerlei korrosive Ätzgrübchen vorhanden, d. h. die Reinigung war völlig erfolgreich (siehe Fig. 3a bis 3d).

30

3.

Zur Auslotung des Prozessfensters wurde ein weiterer Testwafer drei Minuten lang bei 23° Celsius mit der er-

findungsgemäßen Mischung aus einem Volumenteil 25%iger wässriger Tetramethylammoniumhydroxidlösung und drei Volumenteilen Ethylenglykol behandelt und ein weiterer Testwafer 27 Minuten in der selben Lösung behandelt. Die

5 Spülprozedur wurde unverändert zu Beispiel 2 vorgenommen. Beim „3-Minuten-Wafer“ sind noch ganz geringe Rückstände erkennbar, d. h. die Zeit war etwas zu kurz. Der „27-Minuten-Wafer“ ist vollkommen frei von Rückständen und zeigt auch noch keinerlei Anzeichen für Korrosion. Durch

10 dieses Beispiel ist damit gezeigt, dass ein großes Prozessfenster in bezug auf die Zeit und eine sichere und unkritische Prozessführung gewährleistet ist.

Die Vorteile der Erfindung können wie folgt zusammengefasst werden:

15 fasst werden:

- Entfernung des mutationsverdächtigen Hydroxylamins aus der Lösung;
- Entfernung des braune Flecken erzeugenden Brenzkatechins aus der Lösung;
- 20 - Verbilligung der Lösung durch kostengünstige Ausgangsstoffe und eine Selbstherstellung der Lösung beim Anwender;
- Reinigung bei Raumtemperatur;
- Ausschalten der Brandgefahr durch Spülung mit Lösemittel mit hohem Flammpunkt;
- 25 - Gute biologische Abbaubarkeit sämtlicher Bestandteile der Reinigungslösung;
- Gesundheitliche Unbedenklichkeit der Inhaltsstoffe der Reinigungslösung.

5 Patentansprüche

1. Reinigungslösung für Halbleiterscheiben im BEOL-Bereich,
10 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass sie Wasser, Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) und Ethylenglykol enthält.
2. Reinigungslösung nach Anspruch 1,
15 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass sie 3-40 Gewichtsprozent Wasser, 1-13 Gewichtsprozent TMAH und 50-96 Gewichtsprozent Ethylenglykol enthält.
- 20 3. Reinigungslösung nach Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass sie 6-25 Gewichtsprozent Wasser, 2-7 Gewichtsprozent Tetramethylammoniumhydroxid und 68-90 Gewichtsprozent Ethylenglykol enthält.
- 25 4. Reinigungslösung nach Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass sie aus 25 Volumenprozent einer 25 gewichtsprozentigen wässrigen Tetramethylammoniumhydroxidlösung und 75
30 Volumenprozent Ethylenglykol besteht.
5. Reinigungslösung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche zur Reinigung von Halbleiterscheiben im

BEOL-Bereich, die die Materialien Al, Al-Legierungen, Ti, TiN, W, Cu, Ta, TaN, SiO₂, SOG, BSG, PSG und/oder BPSG, aufweisen.

- 5 6. Reinigungslösung nach einem oder mehreren der vorliegenden Ansprüche zur Reinigung plasmageätzter und/oder plasmaentlackter Aluminiumleiterbahnstrukturen auf Halbleiterscheiben.
- 10 7. Verwendung einer Zusammensetzung, enthaltend Wasser, Tetramethylammoniumhydroxid und Ethylenglykol, zur Reinigung von Halbleiterscheiben im BEOL-Bereich.
- 15 8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung 3-40 Gewichtsprozent Wasser, 1-13 Gewichtsprozent Tetramethylammoniumhydroxid und 50-96 Gewichtsprozent Ethylenglykol enthält.
- 20 9. Verwendung nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung 6-25 Gewichtsprozent Wasser, 2-7 Gewichtsprozent TMAH und 68-90 Gewichtsprozent Ethylenglykol enthält.
- 25 10. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 7-9, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung aus 25 Volumenprozent einer 25 gewichtsprozentigen wässrigen Tetramethylammoniumhydroxidlösung und 75 Volumenprozent Ethylenglykol besteht.

11. Verwendung nach einer oder mehreren der Ansprüche 7-10, zur Reinigung von Halbleiterscheiben, die die Materialien Al, Al-Legierungen, Ti, TiN, W, Cu, Ta, TaN, SiO₂, SOG, BSG, PSG und/oder BPSG aufweisen.

5

12. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 7-11, zur Reinigung plasmageätzter und/oder plasmaentlackter Aluminiumleiterbahnstrukturen auf Halbleiterscheiben.

10 13. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 7-12,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass die Zusammensetzung 3-30 Minuten, bevorzugt 5-20 Minuten, noch bevorzugter 5-10 Minuten einwirkt.

15

14. Verfahren zur Reinigung von Halbleiterscheiben im BEOL-Bereich mit den Schritten:

- 20 a) Inkontaktbringen der zu reinigenden Halbleiterscheibe mit einer Reinigungslösung, enthaltend Wasser, Tetramethylammoniumhydroxid und Ethylenglykol;
- b) Einwirkenlassen der Reinigungslösung auf die Halbleiterscheibe;
- c) Spülen der Halbleiterscheibe.

25

15. Verfahren nach Anspruch 14,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

dass die Reinigungslösung 3-40 Gewichtsprozent Wasser, 1-30 13 Gewichtsprozent Tetramethylammoniumhydroxid und 50- 96 Gewichtsprozent Ethylenglykol enthält.

16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass die Reinigungslösung 6-25 Gewichtsprozent Wasser, 2-
7 Gewichtsprozent Tetramethylammoniumhydroxid und 68-90
Gewichtsprozent Ethylenglykol enthält.

5

17. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 14-
16,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
10 dass die Reinigungslösung aus 25 Volumenprozent einer 25
gewichtsprozentigen wässrigen Tetramethylammoniumhydro-
xidlösung und 75 Volumenprozent Ethylenglykol besteht.

18. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 14-
15 17 zur Reinigung von Halbleiterscheiben im BEOL-Bereich,
die die Materialien Al, Al-Legierungen, Ti, TiN, W, Cu,
Ta, TaN, SiO₂, SOG, BSG, PSG und/oder BPSG, aufweisen.

19. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 14-
20 18 zur Reinigung plasmageätzter und/oder plasmaentlackter
Aluminiumleiterbahnstrukturen auf Halbleiterscheiben.

20. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 14-
19,
25 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass das Inkontaktbringen für 3-30 Minuten, bevorzugt 5-
20 Minuten, besonders bevorzugt für 5-10 Minuten erfolgt.

21. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 14-
30 20,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

dass das Spülen mindestens einmal, bevorzugt zwei Mal mit Ethylenglykol und anschließend mit entionisiertem Wasser erfolgt.

- 5 22. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 14-21,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass die Reinigungslösung und die Spüllösung Raumtemperatur aufweisen.

1/3

Fig. 1

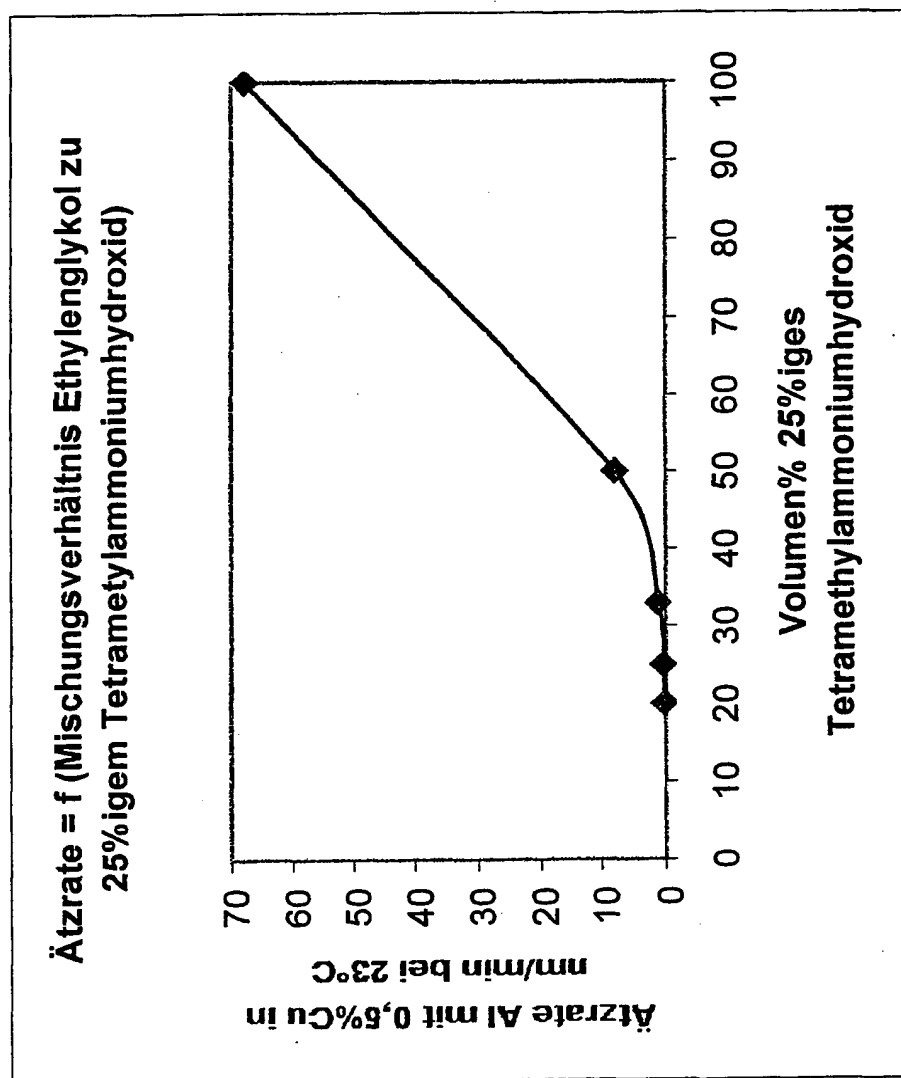
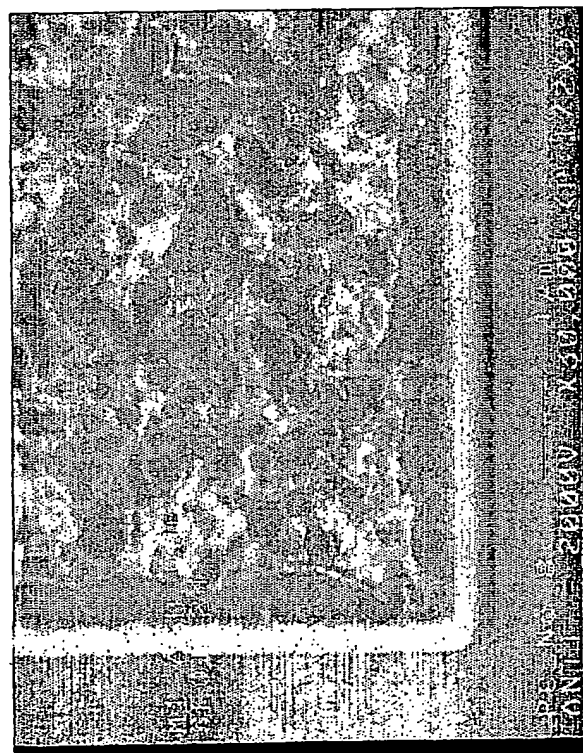
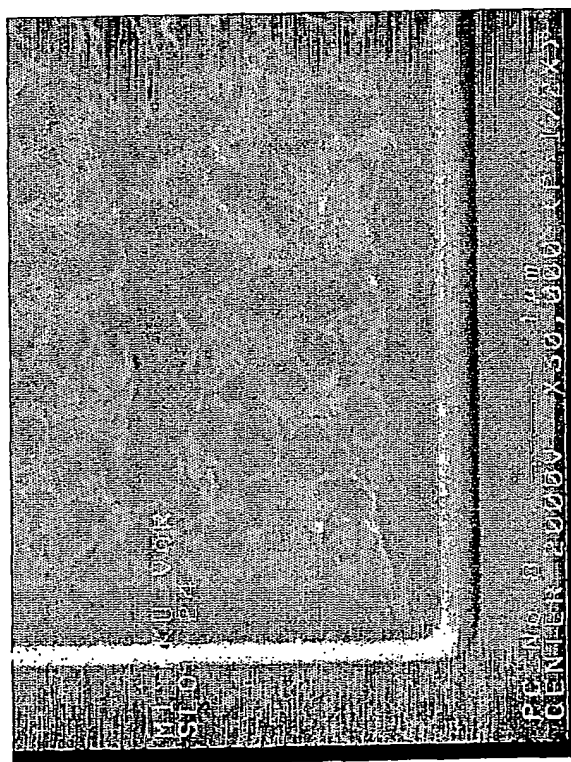
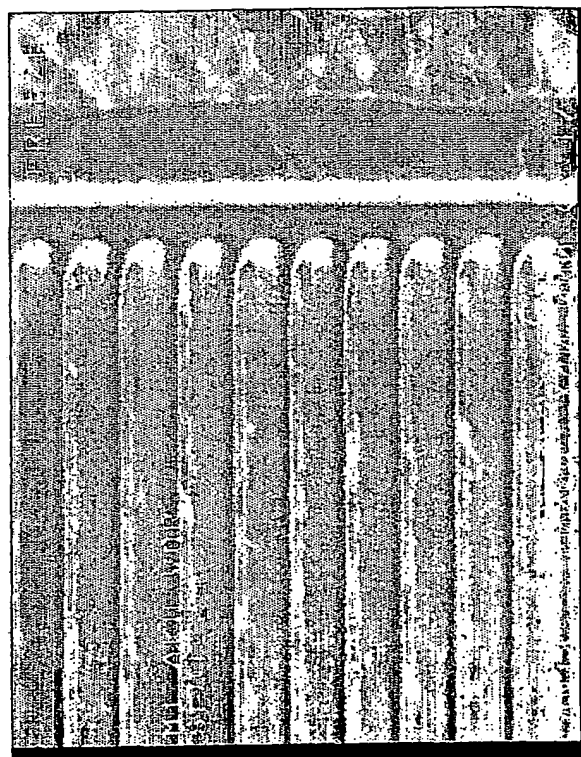
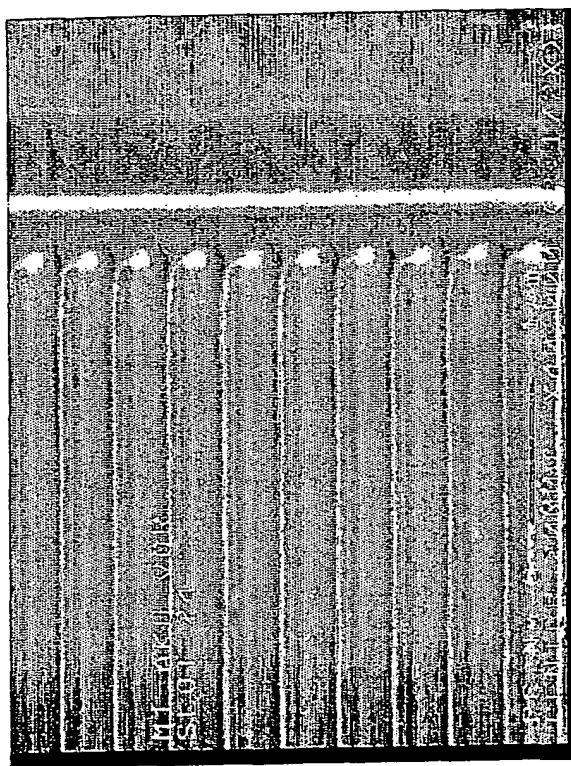
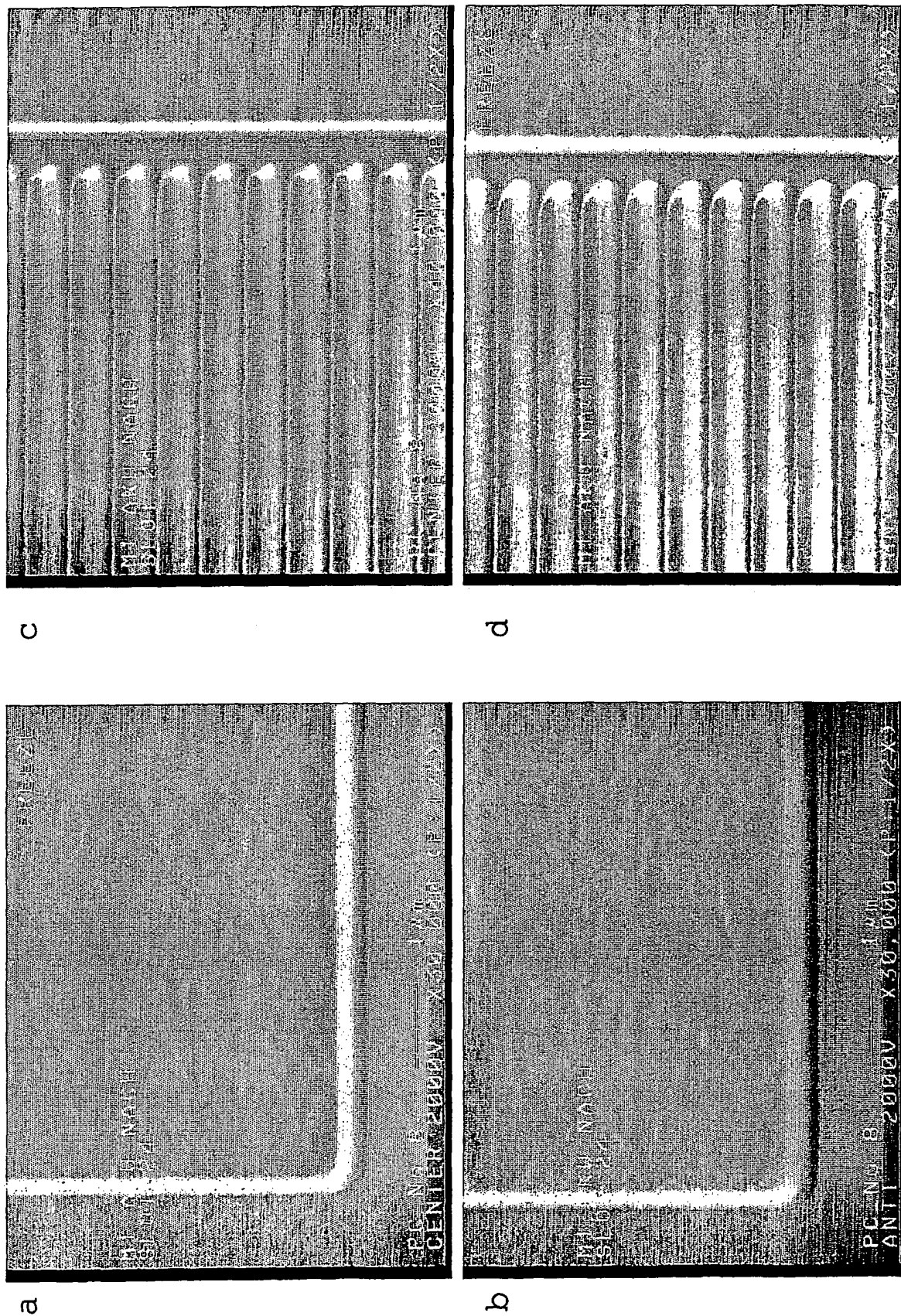


Fig. 2



b
BEST AVAILABLE COPY

Fig 3



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Juni 2002 (06.06.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/045148 A3

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: H01L 21/3213, 21/306 (74) Anwalt: BEHNISCH, Werner; Reinhard, Skuhra, Weise & Partner GbR, Postfach 44 01 51, 80750 München (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/13527 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): JP, KR, US.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 21. November 2001 (21.11.2001) (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 100 59 136.1 29. November 2000 (29.11.2000) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): INFINEON TECHNOLOGIES AG [DE/DE]; St.-Martin-Strasse 53, 81669 München (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GEYER, Stefan [DE/DE]; Schaufussstrasse 42, 01277 Dresden (DE).
- (88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 12. September 2002
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CLEANING SOLUTION FOR SEMICONDUCTOR WAFERS IN THE BACK-END-OF-LINE

(54) Bezeichnung: REINIGUNGSLÖSUNG FÜR HALBLEITERSCHEIBEN IM BEOL-BEREICH

(57) Abstract: The invention relates to a cleaning solution for semiconductor wafers in the back-end-of-line (BEOL). Said solution contains water, tetramethylammonium hydroxide (TMAH) and ethylene glycol. The invention also relates to the use of such cleaning solutions and a method for cleaning semiconductor wafers in the BEOL.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Reinigungslösung für Halbleiterscheiben im BEOL-Bereich, enthaltend Wasser, Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) und Ethylenglykol, die Verwendung derartiger Reinigungslösungen sowie ein Verfahren zum Reinigen von Halbleiterscheiben im BEOL-Bereich.

WO 02/045148 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/13527

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 H01L21/3213 H01L21/306

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01L 603F C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, INSPEC, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 02, 29 February 2000 (2000-02-29) & JP 11 316465 A (TOKYO OHKA KOGYO CO LTD), 16 November 1999 (1999-11-16) abstract	1,5-7, 11,12, 14,18, 19,22
P,X	-& US 6 225 030 B1 (TOKYO OHKA KOGYO CO, LTD) 1 May 2001 (2001-05-01) the whole document	1,5-7, 11,12, 14,18, 19,22
X	EP 0 875 926 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 4 November 1998 (1998-11-04) the whole document	1,5-7, 11,12, 14,18,19
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 May 2002

Date of mailing of the international search report

05/06/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Szarowski, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/13527

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN. vol. 2000, no. 09, 13 October 2000 (2000-10-13) & JP 2000 164597 A (SHOWA DENKO KK), 16 June 2000 (2000-06-16) abstract	1,5-7, 11,12, 14,18,19
X	WO 00 02238 A (ARKLESS LESLIE W ; PEYNE CATHERINE M (US); LEE WAI MUN (US); LEE SH) 13 January 2000 (2000-01-13) page 7 -page 9	1,5-7, 11,12, 14,18,19
X	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, Columbus, OHIO US; DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC: "Photoresist stripping solutions" retrieved from STN Database accession no. 99:222429 XP002199428 abstract & JP 58 163941 A (DAINIPPON INK KAGAKU KOGYO KK) 28 September 1983 (1983-09-28) the whole document	1,5-7, 14,18
X	US 5 863 710 A (WAKIYA KAZUMASA ET AL) 26 January 1999 (1999-01-26) the whole document	1,5,6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/13527

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
JP 11316465	A	16-11-1999	US	6225030 B1	01-05-2001
EP 0875926	A	04-11-1998	JP	10289891 A	27-10-1998
			EP	0875926 A2	04-11-1998
			TW	432524 B	01-05-2001
JP 2000164597	A	16-06-2000	NONE		
WO 0002238	A	13-01-2000	AU	4969099 A	24-01-2000
			EP	1127370 A1	29-08-2001
			TW	428241 B	01-04-2001
			WO	0002238 A1	13-01-2000
JP 58163941	A	28-09-1983	NONE		
US 5863710	A	26-01-1999	NONE		

PCT/EP 01/13527

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 H01L G03F C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, INSPEC, CHEM ABS Data

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------

X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 02, 29. Februar 2000 (2000-02-29) & JP 11 316465 A (TOKYO OHKA KOGYO CO LTD), 16. November 1999 (1999-11-16) Zusammenfassung	1,5-7, 11,12, 14,18, 19,22
P,X	-& US 6 225 030 B1 (TOKYO OHKA KOGYO CO, LTD) 1. Mai 2001 (2001-05-01)	1,5-7, 11,12, 14,18, 19,22
	das ganze Dokument	
X	EP 0 875 926 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 4. November 1998 (1998-11-04)	1,5-7, 11,12, 14,18,19
	das ganze Dokument	

X

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒

Siehe Anhang Patentfamilie

- Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

- *E: älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

- * "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

- *O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

- *P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- ¹ Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

- *) Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

- * & Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Mai 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05/06/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Szarowski, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/13527

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 09, 13. Oktober 2000 (2000-10-13) & JP 2000 164597 A (SHOWA DENKO KK), 16. Juni 2000 (2000-06-16) Zusammenfassung	1,5-7, 11,12, 14,18,19
X	WO 00 02238 A (ARKLESS LESLIE W ;PEYNE CATHERINE M (US); LEE WAI MUN (US); LEE SH) 13. Januar 2000 (2000-01-13) Seite 7 -Seite 9	1,5-7, 11,12, 14,18,19
X	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, Columbus, OHIO US; DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC: "Photoresist stripping solutions" retrieved from STN Database accession no. 99:222429 XP002199428 Zusammenfassung & JP 58 163941 A (DAINIPPON INK KAGAKU KOGYO KK) 28. September 1983 (1983-09-28) das ganze Dokument	1,5-7, 14,18
X	US 5 863 710 A (WAKIYA KAZUMASA ET AL) 26. Januar 1999 (1999-01-26) das ganze Dokument	1,5,6

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 01/13527

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 11316465	A	16-11-1999	US 6225030 B1	01-05-2001
EP 0875926	A	04-11-1998	JP 10289891 A	27-10-1998
			EP 0875926 A2	04-11-1998
			TW 432524 B	01-05-2001
JP 2000164597	A	16-06-2000	KEINE	
WO 0002238	A	13-01-2000	AU 4969099 A	24-01-2000
			EP 1127370 A1	29-08-2001
			TW 428241 B	01-04-2001
			WO 0002238 A1	13-01-2000
JP 58163941	A	28-09-1983	KEINE	
US 5863710	A	26-01-1999	KEINE	

THIS PAGE BLANK (USPTO)